

PAT-NO: JP02001316338A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001316338 A  
TITLE: ELECTROLUMINESCENT ELEMENT  
PUBN-DATE: November 13, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIROTA, YASUHIKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIROTA YASUHIKO	N/A

APPL-NO: JP2000071723

APPL-DATE: March 15, 2000

PRIORITY-DATA: 2000051209 ( February 28, 2000)

INT-CL (IPC): C07C211/54, C07C211/61 , H05B033/14 , H05B033/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new EL(electroluminescent) element having high luminous brightness and luminous efficiency and excellent in heat resistance.

SOLUTION: This element is provided by applying a new organic compound represented by formula I, II or III. The element comprises a substrate 1, a hole injecting layer 3 made from the above new organic compound, a luminescent layer 5 and a back electrode 7, which are stacked in this order.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-316338  
(P2001-316338A)

(43)公開日 平成13年11月13日(2001. 11. 13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
C 0 7 C 211/54		C 0 7 C 211/54	3 K 0 0 7
211/61		211/61	4 H 0 0 6
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A
33/22		33/22	D

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-71723(P2000-71723)  
(22)出願日 平成12年3月15日(2000. 3. 15)  
(31)優先権主張番号 特願2000-51209(P2000-51209)  
(32)優先日 平成12年2月28日(2000. 2. 28)  
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 592212283  
城田 靖彦  
大阪府豊中市大黒町3丁目5番7号  
(72)発明者 城田 靖彦  
大阪府豊中市大黒町3丁目5番7号  
Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB14 CA01  
CB01 DA01 DB03 EB00  
4B006 AA01 AA03 AB92

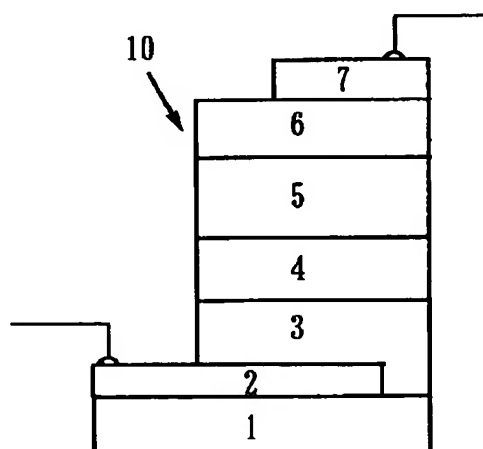
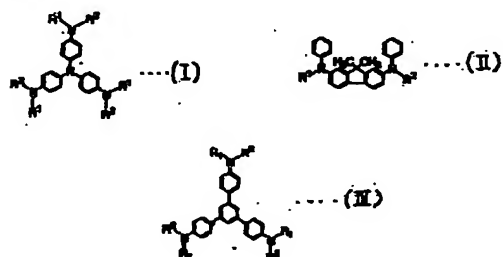
(54)【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 発光輝度と発光効率が高く、耐熱性に優れた新規なEL (エレクトロルミネッセンス) 素子の提供。

【解決手段】

【効果】 式 I, I I, I I I で表される新規有機化合物。及び、基板1、上記新規有機化合物から構成される正孔注入層3、発光層5、背面電極7を具え、これらがこの順に積層されてなるエレクトロルミネッセンス素子10。

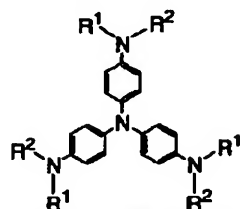


1

【特許請求の範囲】

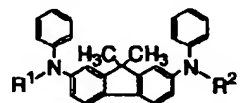
【請求項1】下記一般式で表される有機化合物。

【化1】

但し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は任意の置換基である。

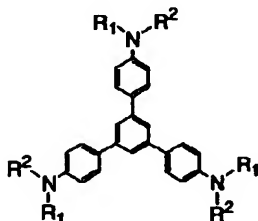
【請求項2】下記一般式で表される有機化合物。

【化2】

但し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は任意の置換基である。

【請求項3】下記一般式で表される有機化合物。

【化3】

但し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は任意の置換基である。【請求項4】前記R<sup>1</sup>が、9,9-ジメチルフルオレニル基であることを特徴とする、請求項1から3に記載の有機化合物。【請求項5】前記R<sup>2</sup>が、フェニル基、トリル基、ピフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、あるいは9,9-ジメチルフルオレニル基のいずれか一つから構成されていることを特徴とする、請求項4に記載の有機化合物。

【請求項6】基板と、透明電極と、正孔注入層と、発光層と、背面電極とを具え、これらがこの順に積層されて構成されるエレクトロルミネッセンス素子であって、前記正孔注入層が、請求項1、4および5に記載の有機化合物から構成されていることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】前記発光層がトリス(8-キノリノラト)アルミニウムなる有機化合物から構成されていることを特徴とする、請求項6に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】前記正孔注入層と発光層との間に正孔輸送層を具える、請求項6および7に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】前記正孔輸送層が、請求項2から5に記載の有機化合物、あるいは、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジ

2

ル]-4,4'-ジアミン、N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン、N,N'-ジ(ビフェニル-2-イル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン、N,N'-ジ(ビフェニル-3-イル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン、N,N'-ジ(ビフェニル-4-イル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン、1,3,5-トリス[4-(4-メチルフェニルフェニルアミノ)フェニル]ベンゼン、トリ[メタターフェニル-4-イル]アミン、トリ[オルトターフェニル-4-イル]アミン、トリ[パラターフェニル-4-イル]アミン、1,3,5-トリス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)フェニルアミノ]ベンゼンなる有機化合物のいずれか一つから構成されていることを特徴とする、請求項8に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】前記発光層と背面電極との間に電子輸送層を具える、請求項6から9に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】前記電子輸送層が、1,3,5-トリス(4-ターシャリーブチルフェニル-1,3,4-オキサジアゾリル)ベンゼンなる有機化合物から構成されていることを特徴とする、請求項10に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エレクトロルミネッセンス素子に関し、さらに詳しくは、耐熱性に優れたエレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、略して「EL素子」という場合がある)の実用化のためには、高輝度・高効率発光のほかに高耐熱性・耐久性が求められる。例えば、カーナビゲーションシステムへの応用に関しては100℃以上の耐熱性が求められている。有機EL素子用の正孔輸送材料に関して、これまでにいくつかのπ共役系分子が報告されているが、そのほとんどは、モルフォロジー安定性・耐熱性に乏しいものであった。このため優れた輝度・効率を有し、かつ耐熱性・耐久性に優れた有機EL素子の構築は困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、有機EL素子を実用化するには、その耐久性、耐熱性を向上させる必要がある。これを実現するためには、高いガラス転移温度を有する、安定なアモルファス薄膜を形成する有機材料の開発が必要であるが、優れた特性を示すEL素子用の正孔輸送材料の報告例は少ない。

【0004】本発明は、高い発光輝度、発光効率を有するとともに、耐熱性に優れた新規なEL素子を提供するこ

とを目的とする。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のEL素子は、基板と、透明電極と、正孔注入層と、発光層と、背面電極を具え、これらがこの順に積層されて構成されている。そして、前記正孔注入層が、【化1】で表される有機化合物から構成されていることを特徴とする。なお、素子の発光輝度・発光効率を向上させるために、前記正孔注入層と発光層の間に正孔輸送層、および、発光層と背面電極との間に電子輸送層を具える場合がある。

【0006】【化1】で表される有機化合物は、本発明者が合成した新規有機化合物である。【化1】で表される有機化合物は、溶液からのスピンコート法、融液の冷却、あるいは真空蒸着法により、均一・透明で室温以上で安定なアモルファスガラスを容易に形成するとともに、そのガラス状態が長期間にわたって結晶化することなく極めて安定である。

【0007】また、【化1】で表される有機化合物は、高いガラス転移温度、融点を有しており、耐熱性に優れる。

【0008】【化1】で表される有機化合物の高いガラス転移温度およびモルフォロジー安定性に基づき、本発明の有機EL素子は、耐熱性および耐久性に優れる。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明を発明の実施の形態に基づいて詳細に説明する。

【0010】図1は、本発明のEL素子構成の一例を示す概略図である。以下、図1に示すEL素子構成に基づき、本発明を詳細に説明する。図1に示すEL素子は、ガラス基板1と、透明電極であるITO電極2と、正孔注入層3と、正孔輸送層4と、発光層5と、電子輸送層6と、背面電極であるMgAg電極7を具え、これらがこの順に積層されて構成されている。

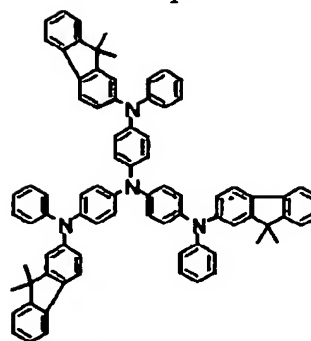
【0011】本発明に従った図1に示すEL素子の正孔輸送層3は、上記したように【化1】で表される有機化合物から構成されていることが必要である。

【0012】以下、【化1】で表される化合物のうち、R<sup>1</sup>が9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、R<sup>2</sup>がフェニル基である、4, 4', 4"-トリス[9, 9-ジメチル-2-フルオレニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(以下、略してTFATAと呼ぶことがある)を例にとって説明する。

【0013】TFATAは、上記のように、本発明者が設計・合成した新規化合物であり、以下のような構造を有している。

#### 【0014】

##### 【化4】



TFATA

【0015】TFATAは、次のようにして得る。トリス(4-ヨードフェニル)アミン3.0g、N-フェニル-9, 9-ジメチル-2-フルオレニルアミン4.5g、炭酸カリウム8.0g、銅粉4.0gおよび1.0gの18-クラウン-6をメシチレンを溶媒として混合し、窒素雰囲気下、170°Cで10時間加熱撹拌した。次いで、溶媒を留去した後、精製は、シリカゲルカラムクロマトグラフィおよびトルエンとヘキサンとの混合溶媒からの再結晶することにより得る。

【0016】TFATAのガラス転移温度および融点は130°Cおよび225°Cであり、TFATAは、極めて耐熱性に優れる。

【0017】正孔輸送層4を構成する材料は、【化2】および【化3】で表される有機化合物、あるいは、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(以下、略してTPDと呼ぶことがある)、N, N'-ジ(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(以下、略して[α-NPD]と呼ぶことがある)、N, N'-ジ(ビフェニル-2-イル)-N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(以下、略して[α-BPD]と呼ぶことがある)、N, N'-ジ(ビフェニル-3-イル)-N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(以下、略して[α-BPD]と呼ぶことがある)、N, N'-ジ(ビフェニル-4-イル)-N, N'-ジフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(以下、略して[α-BPD]と呼ぶことがある)、1, 3, 5-トリス[4-(4-メチルフェニルフェニルアミノ)フェニル]ベンゼン(以下、略して[p-MTDAB]と呼ぶことがある)、トリ[オルトターフェニル-4-イル]アミン(以下、略して[o-TTA]と呼ぶことがある)、トリ[メタターフェニル-4-イル]アミン(以下、略して[m-TTA]と呼ぶことがある)、トリ[パラターフェニル-4-イル]アミン(以下、略して[p-TTA]と呼ぶことがある)、1, 3, 5-トリス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)フェニルアミノ]ベンゼン(以下、略して[p-DPA-TDAB]と呼ぶことがある)なる有機化合物のいずれか一つから構成されていることが望ましい。

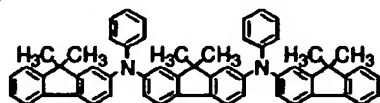
【0018】【化2】および【化3】で表される有機化合物

は、本発明者が設計・合成した新規有機化合物である。以下、【化2】で表される有機化合物のうち、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基である、N, N'-ビス(9, 9-ジメチル-2-フルオレニル)-N, N'-ジフェニル-9, 9-ジメチルフルオレン-2, 7-ジアミン(以下、略してPFFAと呼ぶことがある)を例にとって説明する。

【0019】PFFAは、以下のような構造を有している。

【0020】

【化5】



PFFA

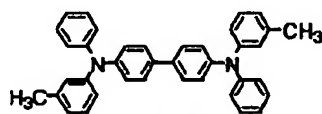
【0021】PFFAは、次のようにして得る。2, 7-ジヨード-9, 9-ジメチルフルオレン1.5g、N-フェニル-9, 9-ジメチル-2-フルオレニルアミン3.2g、炭酸カリウム8.0g、銅粉2.0gおよび0.3gの18-クラウン-6をメシチレンを溶媒として混合し、窒素雰囲気下、170℃で10時間加熱撹拌した。次いで、溶媒を留去した後、精製は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーおよびトルエンとヘキサン混合溶媒からの再結晶することにより得る。

【0022】PFFAのガラス転移温度および融点は、135℃および262℃であり、PFFAは極めて耐熱性に優れる。

【0023】TPDは、正孔輸送材料として一般に知られている有機化合物であり、以下のような構造を有している。

【0024】

【化6】

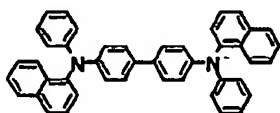


TPD

【0025】α-NPDは、正孔輸送材料として一般に知られている有機化合物であり、以下のような構造を有している。

【0026】

【化7】

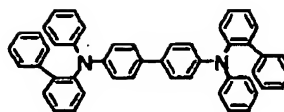


α-NPD

【0027】o-BPDは、正孔輸送材料として一般に知られている有機化合物であり、以下のような構造を有している。

【0028】

【化8】

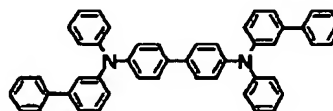


o-BPD

【0029】m-BPDは、正孔輸送材料として一般に知られている有機化合物であり、以下のような構造を有している。

【0030】

【化9】

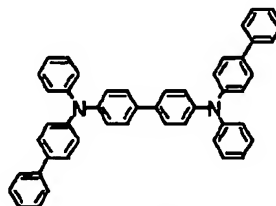


m-BPD

【0031】p-BPDは、正孔輸送材料として一般に知られている有機化合物であり、以下のような構造を有している。

【0032】

【化10】

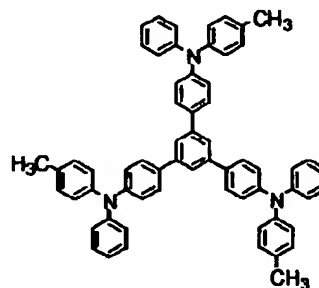


p-BPD

【0033】p-MTDAPBは、本発明者が設計・合成して作り出した新規有機化合物であり、以下のような構造を有している。

【0034】

【化11】



p-MTDAPB

【0035】p-MTDAPBは以下のようにして合成する。

1, 3, 5-トリス(4-ヨードフェニル)ベンゼンと、N-フェニル-4-メチルアニリンを、炭酸カリウム、銅粉および18-クラウン-6の存在下で加熱反応させる。次いで、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、トルエンとヘキサンの混合溶媒から再結晶することによ

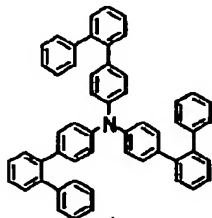
7

り、p-MTDAPBを合成する。

【0036】o-TTAは、本発明者が設計・合成して作り出した新規有機化合物であり、以下のような構造を有している。

【0037】

【化12】



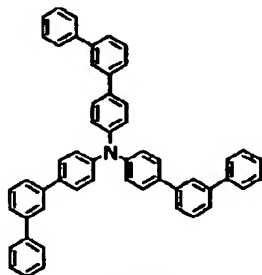
o-TTA

【0038】o-TTAは以下のようにして合成する。Mgを含むテトラヒドロフランに、氷冷下で2-プロモビフェニルのテトラヒドロフラン溶液を滴下混合させてグリニャール試薬を得る。次いで、この試薬を、トリス(4-ヨードフェニル)アミン、および、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンニッケル(II)クロリドを溶解して得たテトラヒドロフラン溶液中に滴下し、加熱攪拌する。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーおよびトルエンとヘキサンとの混合溶媒からの再結晶により精製して得る。

【0039】m-TTAは、本発明者が設計・合成して作り出した新規有機化合物であり、以下のような構造を有している。

【0040】

【化13】



m-TTA

【0041】m-TTAは以下のようにして合成する。Mgを含むテトラヒドロフランに、氷冷下で3-プロモビフェニルのテトラヒドロフラン溶液を滴下混合させてグリニャール試薬を得る。次いで、この試薬を、トリス(4-ヨードフェニル)アミン、および、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンニッケル(II)クロリドを溶解して得たテトラヒドロフラン溶液中に滴下し、加熱攪拌する。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーおよびトルエンとヘキサンとの混合溶媒からの再結晶により精製して得る。

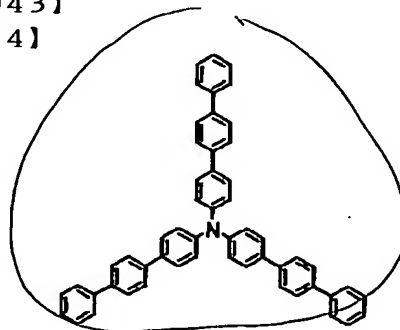
【0042】p-TTAは、本発明者が設計・合成して作り

8

出した新規有機化合物であり、以下のような構造を有している。

【0043】

【化14】



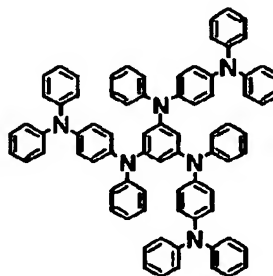
p-TTA

【0044】p-TTAは以下のようにして合成する。Mgを含むテトラヒドロフランに、氷冷下で4-プロモビフェニルのテトラヒドロフラン溶液を滴下混合させてグリニャール試薬を得る。次いで、この試薬を、トリス(4-ヨードフェニル)アミン、および、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンニッケル(II)クロリドを溶解して得たテトラヒドロフラン溶液中に滴下し、加熱攪拌する。その後、アルミナカラムクロマトグラフィーおよびトルエンからの再結晶により精製して得る。

【0045】p-DPA-TDABは、本発明者が設計・合成して作り出した新規有機化合物であり、以下のような構造を有している。

【0046】

【化15】



p-DPA-TDAB

【0047】p-DPA-TDABは以下のようにして合成する。4-ニトロアニリンとヨードベンゼンとを、1, 2, 4-トリクロロベンゼン中において、銅粉と炭酸カリウムと18-クラウン-6の存在下で加熱反応させる。次いで、アルミナカラムクロマトグラフィー、テトラヒドロフランおよびエタノールの混合溶媒から再結晶させて、ニトロトリフェニルアミンを得る。次いで、ニトロトリフェニルアミンを塩化スズ二水和物および塩酸と加熱反応させて、4-アミノトリフェニルアミンを得る。

【0048】次いで、4-ニトロトリフェニルアミンとフロログシノールを、ヨウ素の存在下で加熱反応させる。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、ペ

10

20

30

40

50

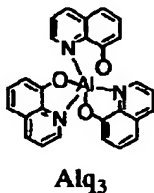
ンゼンおよびヘキサンの混合溶媒から再結晶させて、1, 3, 5-トリス(4-ジフェニルアミノフェニルアミノ)ベンゼンを得る。次いで、1, 3, 5-トリス(4-ジフェニルアミノフェニルアミノ)ベンゼンとヨードベンゼンを、炭酸カリウム、銅粉、18-クラウン-6の存在下で加熱反応させる。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、テトラヒドロフランおよびエタノールの混合溶媒から再結晶させて、p-DPA-TDABを得る。

【0049】図1のEL素子において発光層5を構成する材料については、本発明のEL素子の発光輝度、発光効率を減少させず、耐熱性を劣化させるものでなければ、いかなる材料も使用可能である。しかしながら発光層5を構成する材料は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、略してAlq<sub>3</sub>と呼ぶことがある)なる有機化合物から構成されていることが望ましい。

【0050】Alq<sub>3</sub>は、有機EL素子用の電子輸送性をもつ緑色発光材料として広く用いられている有機化合物であり、以下のような構造を有している。

【0051】

【化16】

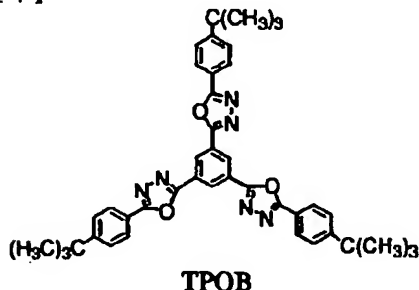


【0052】図1のEL素子において電子輸送層6を構成する材料については、本発明のEL素子の発光輝度、発光効率を減少させず、耐熱性を劣化させるものでなければ、いかなる材料も使用可能である。しかしながら、電子輸送層6を構成する材料は、1, 3, 5-トリス(4-ターシャリーブチルフェニル-1, 3, 4-オキサジアゾリル)ベンゼン(以下、略してTPOBと呼ぶことがある)なる有機化合物から構成されていることが望ましい。

【0053】TPOBは、本発明者が設計・合成して作り出した新規有機化合物であり、以下のような構造を有している。

【0054】

【化17】



【0055】TPOBは以下のようにして得る。1, 3, 5-トリス(N'-パラターシャリーブチルベンゾカルボヒドラジド)ベンゼンをオキシ塩化リン中で還流する。次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィー、トルエンとヘキサンの混合溶媒から再結晶することにより得る。

【0056】図1に示すような正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6、および背面電極は、真空蒸着法によって形成する。なお基板には、図1に示すようなガラス基板のほかに、PETフィルムなどを使用することも可能である。また、背面電極7についても、MgAg電極のほかに、Ca、Al、AlLiなどを使用することができる。

【0057】

【実施例】以下、実施例により、本発明のEL素子の具体例を示す。

(実施例) 本実施例では、図1に示すような、ガラス基板1と、透明電極であるITO電極2と、正孔注入層3と、正孔輸送層4と、発光層5と、背面電極であるMgAg電極7を具え、これらがこの順に積層されて構成されるEL素子を作製した。ITO電極2が形成されたガラス基板1を用い、このITO電極上に、真空蒸着によってTFATAから構成される厚さ300オングストロームの正孔注入層3を、その一部がガラス基板の表面に接触するように形成した。次いで、正孔注入層3上に、正孔輸送層4として、PFAを真空蒸着により厚さ200オングストロームに形成した。次いで、正孔輸送層4上に、発光層5としてAlq<sub>3</sub>を真空蒸着により厚さ500オングストロームに形成した。その後、電子輸送性発光層上に背面電極7として、マグネシウムと銀の合金(体積比10:1)よりなる面積4平方ミリメートルの電極を作製して本実施例の図1に示すEL素子を作成した。

【0058】このようにして作製したEL素子のITO電極とMgAg電極との間に6ボルトの電圧を印加し、室温及び大気下における発光スペクトルを測定した。その結果、図2に示すようなスペクトルが得られた。

【0059】図2に示す発光スペクトルから明らかなように、本実施例で得られたELスペクトルは、Alq<sub>3</sub>の蛍光に帰属される緑色の発光を示しており、TFATAが正孔注入材料およびPFAが正孔輸送材料として機能していることがわかる。

【0060】この様にして作製したEL素子の電圧-輝度特性、電圧-電流密度特性を図3に示す。ITO電極側を正として、3V以上の電圧を印加することにより青色発光が確認された。最高輝度は15Vで12600 cd/m<sup>2</sup>、300 cd/m<sup>2</sup> 発光時における発光効率 $\eta$ は0.8 lm/Wであり、高輝度・高効率の緑色発光が得られた。

【0061】この様にして作製したEL素子の、一定電流値を流したときの輝度の温度依存性を図4に示す。Alq<sub>3</sub>の蛍光量子収率が温度上昇に伴い減少するため、温度を

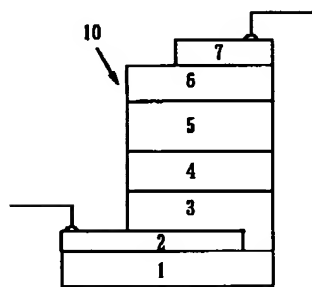
上げるに従って輝度は若干減少するが、150℃においても初期輝度の60%もの輝度で駆動し、素子を温度上昇させた後、室温に戻しても初期値と同じ輝度に回復することが分かった。このように、実用化に耐えうる耐熱性を有する有機EL素子の開発に成功した。

【0062】以上、具体例を挙げながら発明の実施の形態に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本範疇を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

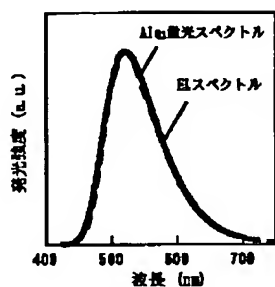
【0063】

【発明の効果】本発明によれば、発光輝度および発光効率に優れ、かつ、耐熱性に優れたEL素子を得ることができる。また、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層に使用する有機化合物に起因して高い耐熱性と耐久性とを具えるため、本EL素子を、周囲温度が高くなる環境、例えば自動車内などで使用されるディスプレイに用いた場合においても、発光輝度、発光効率が低下することがない。したがって、各種デバイスにおける発光素子として十分に使用に耐えうることができる。

【図1】



【図2】



【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のEL素子構成の一例を示す概略図である。

【図2】本発明のEL素子の発光スペクトルの一例を示すグラフである。

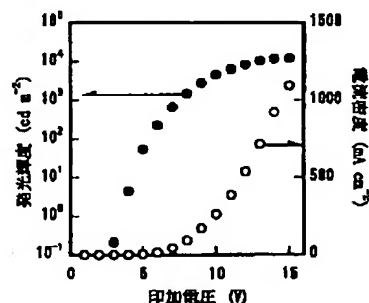
【図3】本発明の有機EL素子の電圧-輝度特性および電圧-電流密度特性の一例を示すグラフである。

【図4】本発明のEL素子の発光輝度の温度依存性の一例を示すグラフである。

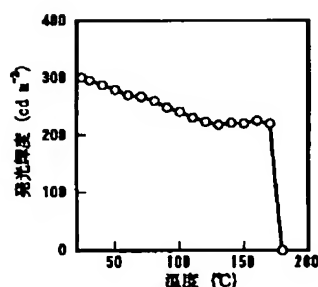
10 【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 ITO電極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 背面電極
- 10 EL素子

【図3】



【図4】





\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention].

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electroluminescent element which is excellent in thermal resistance in more detail about an electroluminescent element.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to be utilization of an organic electroluminescent element (it may omit and may be hereafter called a "EL element"), the high thermal resistance and endurance other than high brightness and efficient luminescence are searched for. For example, about the application to a car-navigation system, the thermal resistance of 100 degrees C or more is called for. Although some pi conjugated-system molecules were reported about the electron hole transportation ingredient for organic EL devices until now, the most was lacking in mol follow G stability and thermal resistance. For this reason, construction of the organic EL device which has outstanding brightness and effectiveness, and is excellent in thermal resistance and endurance was difficult.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, in order to put an organic EL device in practical use, it is necessary to raise the endurance and thermal resistance. Although the organic material which forms a stable amorphous thin film needs to be developed [ which has a high glass transition temperature ] in order to realize this, there are few examples of a report of the electron hole transportation ingredient for EL elements in which the outstanding property is shown.

[0004] This invention aims at offering the new EL element which is excellent in thermal resistance while it has high luminescence brightness and luminous efficiency.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The EL element of this invention is equipped with a back plate, and the laminating of these is carried out to a substrate, a transparent electrode, a hole injection layer, and a luminous layer at this order, and it is constituted with them. And said hole injection layer is characterized by consisting of organic compounds expressed with [-izing 1]. In addition, in order to raise the luminescence brightness and luminous efficiency of a component, it may have an electronic transportation layer between an electron hole transportation layer and a luminous layer, and a back plate between said hole injection layers and luminous layers.

[0006] The organic compound expressed with [-izing 1] is a new organic compound which this invention person compounded. The organic compound expressed with [-izing 1] is very stable, without the vitreous state crystallizing over a long period of time with cooling of the spin coat method from a solution, and melt, or a vacuum deposition method, while it is uniform and transparent and forming stable amorphous glass easily above a room temperature.

[0007] Moreover, the organic compound expressed with [-izing 1] has a high glass transition temperature and the melting point, and is excellent in thermal resistance.

[0008] Based on glass transition temperature and mol follow G stability with the expensive organic compound expressed with [-izing 1], the organic EL device of this invention is excellent in thermal

resistance and endurance.

[0009]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained to a detail based on the gestalt of implementation of invention.

[0010] Drawing 1 is the schematic diagram showing an example of the EL element configuration of this invention. Hereafter, this invention is explained to a detail based on the EL element configuration shown in drawing 1. The EL element shown in drawing 1 is equipped with a glass substrate 1, the ITO electrode 2 which is a transparent electrode, a hole injection layer 3, the electron hole transportation layer 4, a luminous layer 5, the electronic transportation layer 6, and the MgAg electrode 7 that is a back plate, and the laminating of these is carried out at this order, and it is constituted.

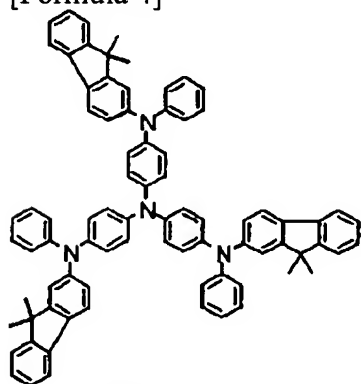
[0011] The electron hole transportation layer 3 of an EL element shown in drawing 1 according to this invention needs to consist of organic compounds expressed with [-izing 1] that it described above.

[0012] the following -- [---izing -- one --] -- expressing -- having -- a compound -- inside -- R -- one -- nine -- nine - dimethyl - two - a fluorenyl group -- R -- two -- a phenyl group -- it is -- four -- four -- ' -- four -- " - tris -- [-- nine -- nine - dimethyl - two - fluorenyl (phenyl) -- amino --] -- a triphenylamine (hereafter, it may omit and referred to as "TFATA") -- an example -- taking -- explaining .

[0013] As mentioned above, this invention person is the new molecular entity designed and compounded, and TFATA has the following structures.

[0014]

[Formula 4]



TFATA

[0015] TFATA is obtained as follows. It mixed as a solvent and heating churning of tris (4-iodine phenyl) amine 3.0g, N-phenyl -9, and 9-dimethyl-2-fluorenyl amine 4.5g, 8.0g of potassium carbonate, and the \*\*\*\* [ 4.0g and 1.0g ] 18-crown -6 was carried out for the mesitylene by 170-C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 10 hours. Subsequently, after distilling off a solvent, purification is obtained by recrystallizing [ mixed solvent / of a silica gel column chromatography and toluene, and a hexane ].

[0016] The glass transition temperature and the melting points of TFATA are 130 degrees C and 225 degrees C, and TFATA is extremely excellent in thermal resistance.

[0017] The organic compound by which the ingredient which constitutes the electron hole transportation layer 4 is expressed with [-izing 2] and [-izing 3], Or N, N'-diphenyl-N, N'-bis(3-methylphenyl)-[1 and 1'-biphenyl]-4, 4'-diamine (Hereafter, it may omit and may be referred to as "TPD"), N, N'-JI (1-naphthyl)-N, N'-diphenyl-[1 and 1'-biphenyl]-4, 4'-diamine (Hereafter, it may omit and may be called "a-NPD"), N, N'-JI (biphenyl-2-IRU)-N, N'-diphenyl-[1 and 1'-biphenyl]-4, 4'-diamine (Hereafter, it may omit and may be called "o-BPD"), N, N'-JI (biphenyl-3-IRU)-N, N'-diphenyl-[1 and 1'-biphenyl]-4, 4'-diamine (Hereafter, it may omit and may be called "m-BPD"), N, N'-JI (biphenyl-4-IRU)-N, N'-diphenyl-[1 and 1'-biphenyl]-4, 4'-diamine (Hereafter, it may omit and may be called "p-BPD"), 1 and 3, 5-tris [4-(4-methylphenyl phenylamino) phenyl] benzene (Hereafter, it may omit and may be called "p-MTDAPB"), the Tori [alt.terphenyl-4-IRU] amine (Hereafter, it may omit and may be called "o-TTA"), the Tori [meta-terphenyl-4-IRU] amine (Hereafter, it may omit and may be called "m-TTA"), the Tori

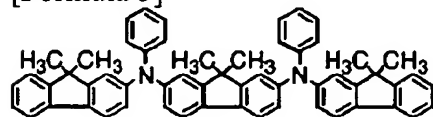
[PARATA phenyl-4-IRU] amine (Hereafter, it may omit and may be called "p-TTA"), 1 and 3, 5-tris [N-(4-diphenyl aminophenyl) phenylamino] benzene (Hereafter, it may omit and may be called "p-DPA-TDAB") It is desirable to consist of any one of the organic compounds.

[0018] The organic compound expressed with [-izing 2] and [-izing 3] is a new organic compound which this invention person designed and compounded. N and N' R1 and whose R2 are 9 and 9-dimethyl-2-fluorenyl groups among the organic compounds expressed with [-izing 2] hereafter - bis(9 and 9-dimethyl-2-fluorenyl)-N and N' -- it explains taking the case of - diphenyl -9, 9-dimethyl fluorene -2, and 7-diamine (hereafter, it may omit and referred to as "PFFA").

[0019] PFFA has the following structures.

[0020]

[Formula 5]



PFFA

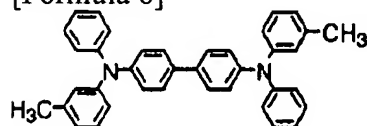
[0021] PFFA is obtained as follows. It mixed as a solvent and heating churning of 2, 7-diiodo -9, and 9-dimethyl fluorene 1.5g, N-phenyl -9, and 9-dimethyl-2-fluorenyl amine 3.2g, 8.0g of potassium carbonate, and the \*\*\*\* [ 2.0g and 0.3g ] 18-crown -6 was carried out for the mesitylene by 170-C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 10 hours. Subsequently, after distilling off a solvent, purification is obtained by recrystallizing [ mixed solvent / of a silica gel column chromatography and toluene, and a hexane ].

[0022] The glass transition temperature and the melting points of PFFA are 135 degrees C and 262 degrees C, and PFFA is extremely excellent in thermal resistance.

[0023] TPD is an organic compound generally known as an electron hole transportation ingredient, and has the following structures.

[0024]

[Formula 6]

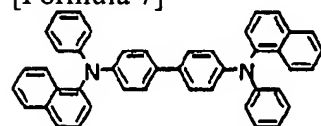


TPD

[0025] a-NPD is an organic compound generally known as an electron hole transportation ingredient, and has the following structures.

[0026]

[Formula 7]

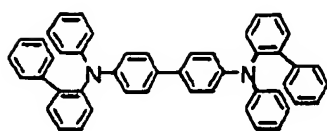


$\alpha$ -NPD

[0027] o-BPD is an organic compound generally known as an electron hole transportation ingredient, and has the following structures.

[0028]

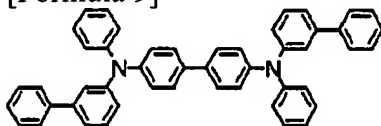
[Formula 8]

**o-BPD**

[0029] m-BPD is an organic compound generally known as an electron hole transportation ingredient, and has the following structures.

[0030]

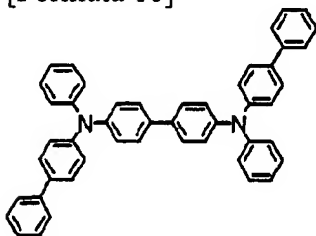
[Formula 9]

**m-BPD**

[0031] p-BPD is an organic compound generally known as an electron hole transportation ingredient, and has the following structures.

[0032]

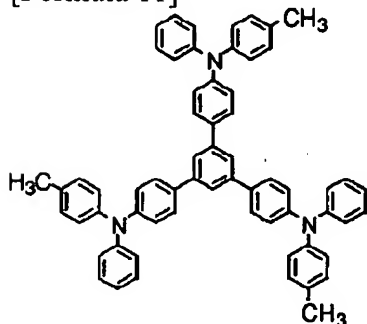
[Formula 10]

**p-BPD**

[0033] p-MTDAPB is the new organic compound in which this invention person did design and composition and which he made, and has the following structures.

[0034]

[Formula 11]

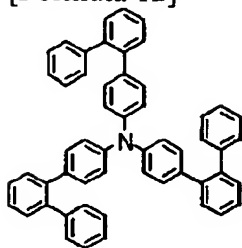
**p-MTDAPB**

[0035] p-MTDAPB is the following, and is made and compounded. The pyrogenetic reaction of the N-phenyl-4-methylaniline is carried out to 1, 3, and 5-tris (4-iodine phenyl) benzene under existence of potassium carbonate, \*\*\*\*, and 18-crown -6. Subsequently, p-MTDAPB is compounded by recrystallizing [ mixed solvent / of a silica gel column chromatography, toluene, and a hexane ].

[0036] o-TTA is the new organic compound in which this invention person did design and composition and which he made, and has the following structures.

[0037]

[Formula 12]



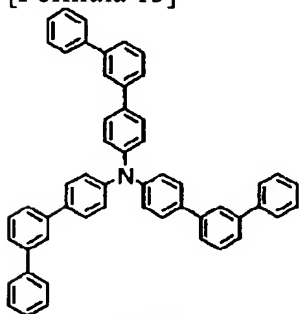
o-TTA

[0038] o-TTA is the following, and is made and compounded. The tetrahydrofuran containing Mg is made to carry out dropping mixing of the tetrahydrofuran solution of 2-BUROMO biphenyl under ice-cooling, and a Grignard reagent is obtained to it. Subsequently, this reagent is dropped into the tetrahydrofuran solution which dissolved tris (4-iodine phenyl) amine and 1, and 3-bis(diphenyl phosphino) propane nickel (II) chloride, and was obtained, and heating stirring is carried out. Then, recrystallization from the mixed solvent of a silica gel column chromatography and toluene, and a hexane refines, and it obtains.

[0039] m-TTA is the new organic compound in which this invention person did design and composition and which he made, and has the following structures.

[0040]

[Formula 13]



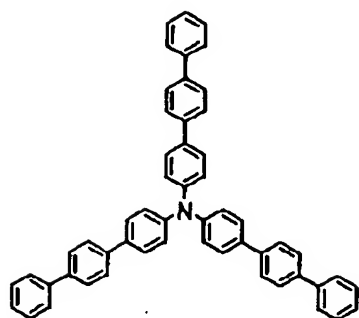
m-TTA

[0041] m-TTA is the following, and is made and compounded. The tetrahydrofuran containing Mg is made to carry out dropping mixing of the tetrahydrofuran solution of 3-BUROMO biphenyl under ice-cooling, and a Grignard reagent is obtained to it. Subsequently, this reagent is dropped into the tetrahydrofuran solution which dissolved tris (4-iodine phenyl) amine and 1, and 3-bis(diphenyl phosphino) propane nickel (II) chloride, and was obtained, and heating stirring is carried out. Then, recrystallization from the mixed solvent of a silica gel column chromatography and toluene, and a hexane refines, and it obtains.

[0042] p-TTA is the new organic compound in which this invention person did design and composition and which he made, and has the following structures.

[0043]

[Formula 14]

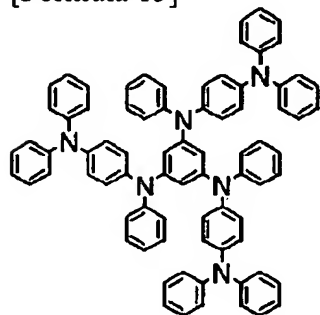
**p-TTA**

[0044] p-TTA is the following, and is made and compounded. The tetrahydrofuran containing Mg is made to carry out dropping mixing of the tetrahydrofuran solution of 4-BUROMO biphenyl under ice-cooling, and a Grignard reagent is obtained to it. Subsequently, this reagent is dropped into the tetrahydrofuran solution which dissolved tris (4-iodine phenyl) amine and 1, and 3-bis(diphenyl phosphino) propane nickel (II) chloride, and was obtained, and heating stirring is carried out. Then, an alumina column chromatography and recrystallization from toluene refine, and it obtains.

[0045] p-DPA-TDAB is the new organic compound in which this invention person did design and composition and which he made, and has the following structures.

[0046]

[Formula 15]

**p-DPA-TDAB**

[0047] p-DPA-TDAB is the following, and is made and compounded. The pyrogenetic reaction of 4-nitroaniline and the iodobenzene is carried out under existence of \*\*\*\*, potassium carbonate, and 18-crown -6 into 1,2,4-trichlorobenzene. Subsequently, it is made to recrystallize [ mixed solvent / of an alumina column chromatography, a tetrahydrofuran, and ethanol ], and a nitro triphenylamine is obtained. Subsequently, the pyrogenetic reaction of the nitro triphenylamine is carried out to tin chloride dihydrate and a hydrochloric acid, and 4-amino triphenylamine is obtained.

[0048] Subsequently, the pyrogenetic reaction of 4-nitro triphenylamine and the phloroglucinol is carried out under existence of iodine. Then, it is made to recrystallize [ mixed solvent / a silica gel column chromatography, benzene, and / of a hexane ], and 1, 3, and 5-tris (4-diphenylamino phenylamino) benzene is obtained. Subsequently, the pyrogenetic reaction of 1, 3, and 5-tris (4-diphenylamino phenylamino) benzene and the iodobenzene is carried out under existence of potassium carbonate, \*\*\*\*, and 18-crown -6. Then, it is made to recrystallize [ mixed solvent / of a silica gel column chromatography, a tetrahydrofuran, and ethanol ], and p-DPA-TDAB is obtained.

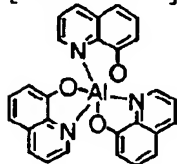
[0049] About the ingredient which constitutes a luminous layer 5 in the EL element of drawing 1, if the luminescence brightness of the EL element of this invention and luminous efficiency are not decreased and thermal resistance is not degraded, any ingredients are usable. however, the ingredient which constitutes a luminous layer 5 -- tris (8-quinolinolato) -- aluminum (hereafter, it may omit and referred

to as "Alq3") -- it is desirable to consist of organic compounds.

[0050] Alq3 is an organic compound widely used as a green luminescent material with the electronic transportability for organic EL devices, and has the following structures.

[0051]

[Formula 16]



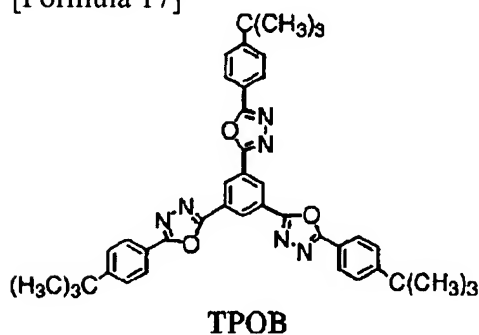
Alq<sub>3</sub>

[0052] About the ingredient which constitutes the electronic transportation layer 6 in the EL element of drawing 1, if the luminescence brightness of the EL element of this invention and luminous efficiency are not decreased and thermal resistance is not degraded, any ingredients are usable. however, the ingredient which constitutes the electronic transportation layer 6 -- 1, 3, and 5-tris (4-tertiary buthylphenyl - 1, 3, 4-oxadiazolyl) -- benzene (hereafter, it may omit and referred to as "TPOB") -- it is desirable to consist of organic compounds.

[0053] TPOB is the new organic compound in which this invention person did design and composition and which he made, and has the following structures.

[0054]

[Formula 17]



TPOB

[0055] TPOB is the following, and is made and obtained. 1, 3, and 5-tris (N'-Para-tertiary butyl BENZOKARUBO hydrazide) benzene is flowed back in phosphorus oxychloride. Subsequently, it obtains by recrystallizing [ mixed solvent / of a silica gel column chromatography, toluene, and a hexane ].

[0056] The hole injection layer 3 as shown in drawing 1, the electron hole transportation layer 4, a luminous layer 5, the electronic transportation layer 6, and a back plate are formed with a vacuum deposition method. In addition, it is also possible besides a glass substrate as shown in a substrate at drawing 1 to use a PET film etc. Moreover, calcium, aluminum, AlLi, etc. can be used other than a MgAg electrode also about a back plate 7.

[0057]

[Example] Hereafter, an example shows the example of the EL element of this invention.

(Example) In this example, it had the glass substrate 1 as shown in drawing 1, the ITO electrode 2 which is a transparent electrode, the hole injection layer 3, the electron hole transportation layer 4, the luminous layer 5, and the MgAg electrode 7 that is a back plate, and these produced the EL element which a laminating is carried out and is constituted by this order. Using the glass substrate 1 with which the ITO electrode 2 was formed, on this ITO electrode, the hole injection layer 3 with a thickness of 300Å which consists of TFATA(s) with vacuum deposition was formed so that that part might contact on the surface of a glass substrate. Subsequently, PFFA was formed with vacuum deposition as an electron hole transportation layer 4 on the hole injection layer 3 at 200Å in thickness. Subsequently,

Alq3 was formed with vacuum deposition as a luminous layer 5 on the electron hole transportation layer 4 at 500Å in thickness. Then, the EL element which produces the electrode of the 4 square millimeter area which consists of an alloy (volume ratio 10:1) of magnesium and silver as a back plate 7 on an electronic transportability luminous layer, and is shown in drawing 1 of this example was created.

[0058] Thus, the electrical potential difference of 6 volts was impressed between the ITO electrodes of an EL element and MgAg electrodes which were produced, and the emission spectrum under a room temperature and atmospheric air was measured. Consequently, the spectrum as shown in drawing 2 was obtained.

[0059] It turns out that EL spectrum obtained by this example shows green luminescence which belongs to the fluorescence of Alq3, and a hole-injection ingredient and PFFA are functioning [ TFATA ] as an electron hole transportation ingredient so that clearly from the emission spectrum shown in drawing 2.

[0060] Thus, the electrical-potential-difference-brightness property of the produced EL element and a voltage-current consistency property are shown in drawing 3. Blue luminescence was checked by impressing the electrical potential difference beyond 3V by making an ITO electrode side forward. The highest brightness is 12600 cd m<sup>-2</sup>, 300 cd m<sup>-2</sup> at 15V. Luminous efficiency at the time of luminescence is 0.8 lm W<sup>-1</sup> and high brightness and efficient green luminescence were obtained.

[0061] Thus, the temperature dependence of the brightness when passing the fixed current value of the produced EL element is shown in drawing 4. In order that the fluorescence quantum yield of Alq3 might decrease in connection with a temperature rise, brightness decreased a little as temperature was raised, but after driving by no less than 60% of brightness of initial brightness also in 150°C and carrying out the temperature rise of the component, even if returned to the room temperature, it turned out that it recovers in the same brightness as initial value. Thus, it succeeded in development of the organic EL device which has the thermal resistance which can be equal to utilization.

[0062] As mentioned above, although this invention has been explained to a detail based on the gestalt of implementation of invention, giving an example, unless it is not limited to the above-mentioned contents and deviates from these criteria, all deformation and modification are possible for this invention.

[0063]

[Effect of the Invention] According to this invention, the EL element which is excellent in luminescence brightness and luminous efficiency, and is excellent in thermal resistance can be obtained. Moreover, in order to originate in the organic compound used for a hole injection layer, an electron hole transportation layer, a luminous layer, and an electronic transportation layer and to have high thermal resistance and endurance, when this EL element is used for the display used in the environment, for example, an automatic in the car one etc., where an ambient temperature becomes high, luminescence brightness and luminous efficiency do not fall. Therefore, it can be equal to use enough as a light emitting device in various devices.

---

[Translation done.]